



SKRIPSI – TK091383

**SINTESA PARTIKEL MnO_2 DENGAN TEKNIK
ELEKTROKIMIA DALAM SEL MEMBRAN**

Oleh :

**Vanda Piranty Viscarini
2310 100 017**

**Nur Rokhima
2310 100 079**

DOSEN PEMBIMBING :

**Ir.Minta Yuwana,MS
NIP. 1952 10 02 1978 03 1001**

**Prof.Dr.Ir.Heru Setyawan,M.Eng
NIP. 1967 02 03 1991 02 1001**

**JURUSAN TEKNIK KIMIA
FAKULTAS TEKNOLOGI INDUSTRI
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA 2015**



FINAL PROJECT – TK091383

**SYNTHESIS OF MnO_2 BY ELECTROCHEMICAL
TECHNIQUE IN A MEMBRANE CELL**

Authors :

Vanda Piranty Viscarini
2310 100 017

Nur Rokhima
2310 100 079

ADVISORS :

Ir.Minta Yuwana,MS
NIP. 1952 10 02 1978 03 1001

Prof.Dr.Ir.Heru Setyawan,M.Eng
NIP. 1967 02 03 1991 02 1001

**CHEMICAL ENGINEERING DEPARTMENT
FACULTY OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY
SEPULUH NOPEMBER INSTITUTE OF TECHNOLOGY
SURABAYA 2015**

LEMBAR PENGESAHAN

SINTESA PARTIKEL MnO_2 DENGAN TEKNIK ELEKTROKIMIA DALAM SEL MEMBRAN

Diajukan untuk Memenuhi Salah Satu Syarat Memperoleh Gelar
Sarjana Teknik pada Program Studi S-1 Jurusan Teknik Kimia
Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya

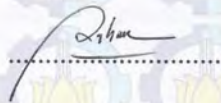
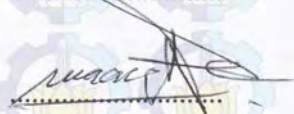
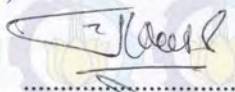
Oleh :

Vanda Piranty Viscarini
Nur Rokhima

NRP. 2310 100 017
NRP. 2310 100 079

Disetujui oleh Tim Penguji Tugas Akhir :

1. Ir.Minta Yuwana, MS
(Pembimbing)
2. Prof. Dr. Ir. Heru Setyawan, M. Eng
(Pembimbing)
3. Prof. Dr. Ir. Sugeng Winardi, M.Eng
(Penguji I)
4. Dr. Yeni Rahmawati, S.T, M.T
(Penguji II)



Surabaya, Januari 2015

SINTESA PARTIKEL MnO_2 DENGAN TEKNIK ELEKTROKIMIA DALAM SEL MEMBRAN

Penulis

: Vanda Piranty Viscarini

(2310 100 017)

Nur Rokhima

(2310 100 079)

Jurusan

: Teknik Kimia FTI-ITS

Dosen Pembimbing

: Ir. Minta Yuwana, MS

Prof. Dr. Ir. Heru Setyawan, M.Eng

ABSTRAK

Mangan dioksida (MnO_2) adalah elektroda yang menarik untuk desain superkapasitor karena mudah didapat, biaya murah, toksisitas rendah dan mempunyai rentang tegangan yang lebar. Kapasitansi spesifik MnO_2 secara teori $\pm 615 \text{ F/g}$. Namun saat ini, hanya 30% atau bahkan lebih rendah dari nilai teoritis yang dapat diperoleh. Partikel MnO_2 dengan ukuran nano disintesis untuk meningkatkan kapasitas penyimpanan dan konduktifitas material tersebut. Sintesa MnO_2 dilakukan dengan metode elektrokimia pada suhu ruang selama 4 jam menggunakan elektroda karbon dan larutan elektrolit berupa potassium permanganate (KMnO_4) dan potassium hidroksida (KOH) di mana daerah anoda dan katoda dipisahkan oleh membran nafion. Untuk memisahkan partikel yang terbentuk dari impurities dilakukan pengendapan dengan menggunakan centrifuge kemudian partikel dicuci sampai bersih dari impurities menggunakan aquadest. Diberikan alkohol pada hasil endapan supaya tidak menggumpal. Endapan partikel yang terbentuk kemudian dikeringkan dalam oven. Percobaan ini dilakukan pada pH larutan 7 - 11 dan variabel tegangan 1 - 5 V. Pada percobaan dengan menggunakan membran nafion, larutan KMnO_4 langsung dituangkan pada daerah katoda. Sintesis MnO_2 menghasilkan MnO_2 untuk superkapasitor yang nilai kapasitansi spesifiknya

lebih besar yaitu 922,67 F/g (α -MnO₂) 500.000 kali besar dibandingkan dengan kapasitor biasa dengan kapasitansi 1,7 mF/g.

Kata Kunci: MnO₂; Elektrokimia; Superkapasitor

SYNTHESIS OF MnO_2 PARTICLES BY ELECTROCHEMICAL TECHNIQUE IN A MEMBRANE CELL

Authors

**: Vanda Piranty Viscarini
(2310 100 017)
Nur Rokhima
(2310 100 079)**

**Department
Advisors**

**: Teknik Kimia FTI-ITS
: Ir. Minta Yuwana, MS
Prof. Dr. Ir. Heru Setyawan,**

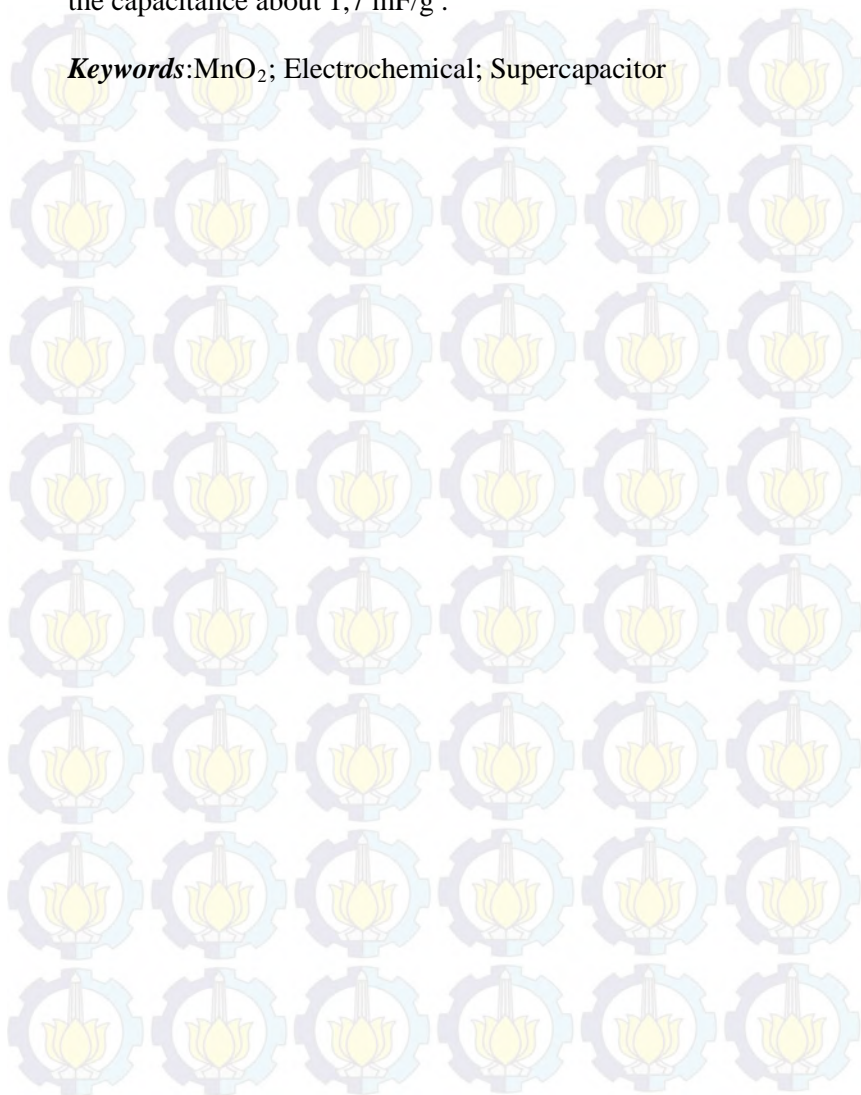
M.Eng

ABSTRACT

Manganese dioxide (MnO_2) is an attractive electrode for supercapacitor designs due to its availability, low cost, low toxicity and wide voltage windows. Specific capacitance of MnO_2 is $\pm 1380 \text{ F/g}$ in theoretical value. At present, only 30% or even lower of theoretical value can be obtained. Nanostructure particles MnO_2 are synthesized to improve their storage capacity and conductivity materials. Synthesis of MnO_2 is prepared by electrochemical method in the room temperature for 3 hours using carbon as electrodes and potassium permanganate (KMnO_4) and potassium hydroxide (KOH) as electrolyte solutions. Both of these electrodes are separated by nafion membrane. Then, MnO_2 are separated from their solution using centrifuge while are rinsed using distilled water until it turns into clear solution. The cleaned particles are dried at 100°C in the oven for 24 hours. This experiments are conducted with variable pH solution 7 – 10 and voltage (1 – 5 V). In using nafion membrane, KMnO_4 solution is directly poured in the cathode's area. The synthetic of MnO_2 give MnO_2 for supercapacitor that the value of specific capacitance is greater than before, about 922,67 F/g

(α -MnO₂) 500.000x greater than the ordinary capacitor with the capacitance about 1,7 mF/g .

Keywords: MnO₂; Electrochemical; Supercapacitor



KATA PENGANTAR

Puji syukur ke hadirat Tuhan Yang Maha Esa yang telah memberikan berkat dan rahmat-Nya sehingga saya dapat menyelesaikan laporan skripsi yang berjudul:

“SINTESA PARTIKEL MnO_2 DENGAN TEKNIK ELEKTROKIMIA DALAM SEL MEMBRAN”

Kami mengucapkan banyak terimakasih kepada Bapak Ir. Minta Yuwana, MS selaku pembimbing yang telah memberikan bimbingan, saran, serta semangat selama pengerjaan proposal skripsi ini. Terimakasih banyak pula kepada Bapak Prof. Dr. Ir. Heru Setyawan, M.Eng selaku pembimbing dan Kepala Laboratorium Elektrokimia dan Korosi yang telah tekun dan sabar dalam membimbing kami serta terus memberikan semangat sampai proposal ini selesai dikerjakan.

Ucapan terimakasih juga kami ucapkan kepada keluarga kami yang selalu mendukung, memberikan semangat, dan mendoakan kami dalam menyelesaikan proposal skripsi ini.

Terimakasih juga untuk teman teman dari Laboratorium Elektrokimia dan Korosi, baik dari bapak dan ibu mahasiswa S2 dan S3, serta teman-teman angkatan 2010 yang telah membantu dan memberikan saran kepada kami dalam menyelesaikan proposal ini.

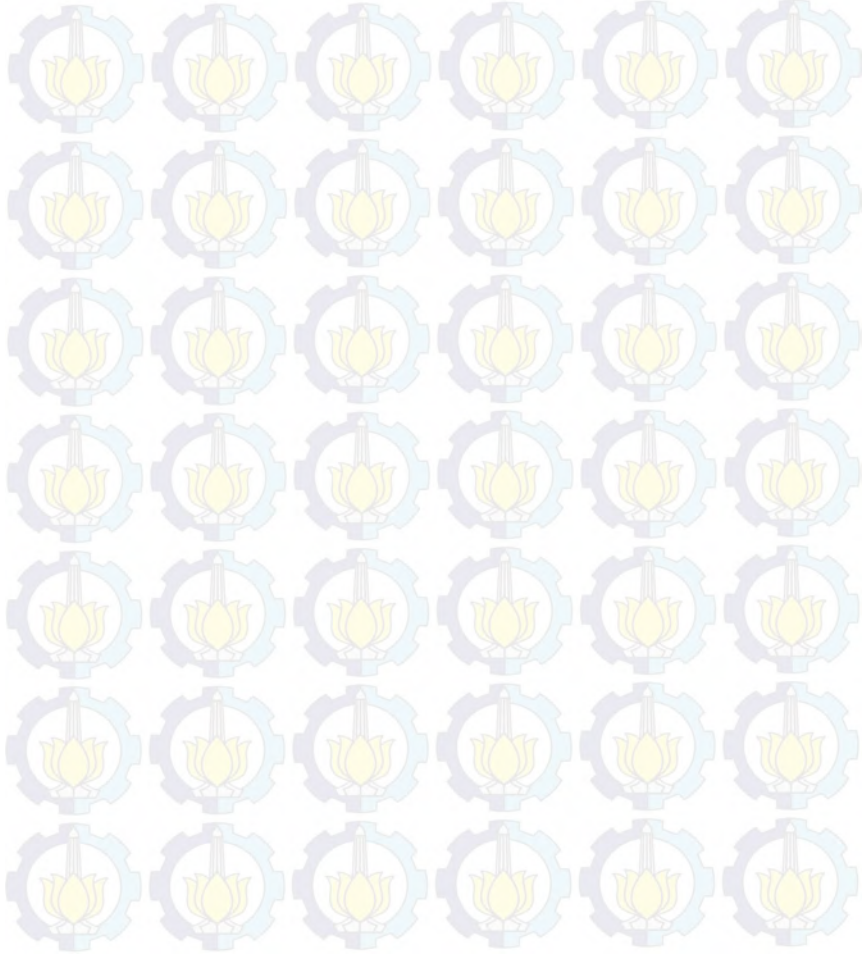
Surabaya, Januari 2015

Penulis

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL.....	
LEMBAR PENGESAHAN.....	
ABSTRAK (INDONESIA)	i
ABSTRACT (ENGLISH)	iii
KATA PENGANTAR	vi
DAFTAR ISI	vii
DAFTAR TABEL	viii
DAFTAR GAMBAR	ix
BAB I PENDAHULUAN	
I.1 Latar Belakang	1
I.2 Rumusan Masalah	2
I.3 Tujuan Penelitian.....	3
I.4 Manfaat Penelitian.....	3
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	
II.1 Sintesis Nanopartikel MnO ₂ dengan metode elektrolisis	4
II.2 Struktur Kristal MnO ₂	5
II.3 Voltametri Siklik	9
II.4 Hasil Penelitian Terdahulu	10
II.5 Membran Nafion	11
BAB III METODOLOGI PERCOBAAN	
III.1 Bahan.....	13
III.2 Peralatan	13
III.3 Sintesis MnO ₂	13
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN	
IV.1 Pengaruh Penggunaan Membran dalam Proses Elektrolisis.....	17
IV.2 Pengaruh Kondisi Operasi yang Digunakan Terhadap Komposisi dan Struktur Kristal Produk	17
IV.3 Morfologi Partikel.....	20
IV.4 Kinerja Elektrokimia Nanopartikel α -MnO ₂ ..	22

IV.5	Mekanisme Deposisi dan Reduksi Mangan	
	Dioksida	24
BAB V	KESIMPULAN.....	26
DAFTAR PUSTAKA		viii
APPENDIKS		A-1



DAFTAR TABEL

Tabel II.1	Beberapa Nilai Potensial Reduksi Terhadap Elektroda Pembanding Ag/AgCl dan Terhadap Elektroda Pembanding NHE	10
Tabel II.2	Perkembangan Sintesis MnO ₂	10

DAFTAR GAMBAR

Gambar II.1	Struktur α -MnO ₂ dengan rantai ganda [MnO ₆] octahedron dan β - MnO ₂ dengan rantai tunggal [MnO ₆] octahedron	6
Gambar II.2	Struktur skematik α -MnO ₂ sepanjang sumbu c	6
Gambar II.3	Struktur γ -MnO ₂ dengan pertumbuhan tak wajar	7
Gambar II.4	Pembuatan superkapasitor pada <i>three electrode split cell</i>	8
Gambar II.5	Struktur λ - MnO ₂ dengan struktur spinel.....	8
Gambar II.6	Contoh Voltamogram, Voltametri Siklik dengan Sistem Reversibel.....	9
Gambar III.1	Skema Peralatan Sintesis MnO ₂ dengan Metoda Elektrolisis.....	14
Gambar IV.1	Pola XRD Hasil Sintesis MnO ₂ pada Tegangan 5V dengan Variasi Nilai pH.....	18
Gambar IV.2	Pola XRD Hasil Sintesis MnO ₂ pada kondisi pH operasi 9 dengan Variasi Tegangan.....	19
Gambar IV.3	Hasil foto SEM partikulat MnO ₂ yang dibentuk dalam suasana pH 9 dengan variasi tegangan	21
Gambar IV.4	<i>Cyclic Voltammogram</i> dari komposit nanopartikel α -MnO ₂ /C, rentang tegangan -0,8 sampai 1,2 V, dan <i>scan rate</i> yang bervariasi.	22
Gambar IV.5	Perbandingan Respon CV Komposit MnO ₂ /C dalam Berbagai Variasi Scan Rate	23
Gambar IV.6	<i>Cyclic Voltammogram</i> Larutan KMnO ₄ + KOH dengan pH = 9, rentang tegangan -1,0 V sampai +1,0 V, dan <i>Scan Rate</i> 5 mV/s	25

BAB I

PENDAHULUAN

I.1. Latar Belakang

Mangan dioksida (MnO_2) memiliki banyak aplikasi dalam bidang industri, antara lain: sebagai reagen dalam sintesis organik, sebagai inorganik pigmen pada keramik dan gelas, serta sebagai elektoda pada baterai. Selama beberapa tahun terakhir, penggunaan mangan dioksida sebagai elektroda baterai banyak menarik perhatian. Selain harganya yang murah dan ramah lingkungan, MnO_2 memiliki kapasitas penyimpanan yang tinggi, yaitu 615 mAh/g (Xing, dkk, 2011), dalam arti lain MnO_2 sangat cocok untuk dijadikan superkapasitor. Sintesis partikel MnO_2 dengan ukuran nano dapat meningkatkan kapasitas penyimpanan dan konduktifitas material tersebut. Dengan memperkecil ukuran partikel MnO_2 , akan meningkatkan luas permukaan sehingga kapasitas penyimpanan pun juga akan semakin tinggi.

Pada prinsipnya, pembentukan partikel MnO_2 adalah dengan cara mereduksi larutan KMnO_4 menjadi MnO_2 . Proses reduksi larutan ini dapat dilakukan secara kimiawi maupun elektrolitik. Menurut Pang, dkk (2011), sintesis nanopartikel MnO_2 dapat dilakukan secara kimiawi menggunakan metode metode facile hydrothermal. Dalam metode ini, larutan KMnO_4 direduksi dengan menggunakan larutan asam, yaitu dengan cara mencampurkan larutan KMnO_4 dengan MnSO_4 . Selanjutnya, pH larutan diatur mendekati 1 dengan cara menambahkan HNO_3 . Proses ini dilakukan pada suhu antara 80 °C selama 24 jam.

Metode yang lain adalah menggunakan metode kimia basah, yaitu dengan menambahkan KMnO_4 dan Na_2SO_4 kemudian diaduk selama 2 jam. Selanjutnya, endapan yang terbentuk dikeringkan pada suhu 60 °C dan divakumkan selama 12 jam. Bagaimanapun, metode-metode di atas membutuhkan harga yang tinggi untuk menyiapkan reagen (larutan asam) sebagai zat aditif proses reduksi. Selain itu, dalam proses-proses

tersebut dibutuhkan waktu yang lama untuk membentuk nanopartikel MnO_2 , hingga mencapai 24 jam.

Metode elektrokimia mulai muncul sebagai pilihan untuk mensintesis nanopartikel MnO_2 . Metode ini menawarkan banyak keuntungan jika dibandingkan 2 metode di atas yang digunakan untuk mensintesis MnO_2 . Fajaroh, dkk telah berhasil mensintesis nanopartikel magnetite dengan menggunakan metode elektrolisa, dimana produk nanopartikel magnetite yang terbentuk hampir berbentuk bola dengan range ukuran antara 10-30 nm. Namun, kemurnian produk akhir sangat dipengaruhi kondisi sintesis, yaitu konsentrasi larutan dan rapat arus yang diberikan. Dengan menggunakan metode ini, ukuran partikel dapat dikontrol dengan mudah dengan cara mengatur rapat arus yang dialirkan dan potensial selama proses elektrolisa. (Fajaroh dkk, 2011).

Semenjak itu penelitian sintesis nanopartikel MnO_2 menggunakan metode elektrokimia terus dikembangkan. Sebelumnya sintesis MnO_2 berbasis elektrolisis KMnO_4 dilakukan dalam suasana elektrolit asam, netral dan basa diperoleh partikulat MnO_2 yang masih berupa campuran dengan oksida Mn lainnya. Kemudian proses sintesis MnO_2 dengan metode elektrolisis larutan KMnO_4 dalam suasana asam sulfat 2M diperoleh partikulat MnO_2 sebagai hasil elektrolisis KMnO_4 . Sedangkan sintesis pada tegangan 1,5 V dan dengan pH larutan yang semakin rendah membentuk partikel $\alpha\text{-MnO}_2$ yang sempurna. Penggunaan sel membran dalam pembentukan MnO_2 juga memudahkan dalam pengoperasian jika proses elektrolisa ini dibuat dalam skala besar. Namun, penelitian tersebut masih memiliki banyak kekurangan, yaitu hasil elektrolisis yang didapatkan kurang murni, suasana asam yang digunakan tidak menguntungkan karena korosif

Oleh sebab itu, dikembangkan penelitian untuk mensintesis nanopartikel MnO_2 secara elektrokimia melalui metode elektrolisa menggunakan sel membran pada suasana basa. Dalam metode ini, larutan KMnO_4 digunakan sebagai larutan elektrolit dengan elektroda inert, dalam hal ini dapat

digunakan elektroda karbon ataupun platina. Selanjutnya, arus listrik akan dialirkan sehingga terjadi penambahan elektron pada larutan KMnO_4 . Sehingga nantinya, larutan KMnO_4 akan tereduksi menjadi MnO_2 dan menghasilkan ion (OH^-). Untuk pembentukan nanopartikel MnO_2 dapat dilakukan dengan cara mengontrol rapat arus yang dialirkan dan konsentrasi larutan KMnO_4 .

I.2. Rumusan Masalah

Berdasarkan uraian diatas, maka pada penelitian ini masalah difokuskan pada sintesis nanopartikel MnO_2 dengan metode elektrolisa. Di mana rapat arus dan konsentrasi larutan KMnO_4 akan dikontrol untuk membentuk partikel MnO_2 yang berukuran nano.

I.3. Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini, yaitu :

1. Mempelajari proses sintesis nanopartikel $\alpha\text{-MnO}_2$ dengan metode elektrolisa menggunakan sel membran pada suasana basa.
2. Mempelajari karakteristik nanopartikel $\alpha\text{-MnO}_2$ dengan metode elektrolisa menggunakan sel membran pada suasana basa.

I.4. Manfaat Penelitian

Adapun manfaat dari penelitian ini, yaitu:

1. Memberikan kontribusi untuk pembuatan nanopartikel MnO_2
2. Memberikan inspirasi pembuatan advanced material dari bahan yang murah.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

II.1 Sintesis Nanopartikel MnO₂ dengan Metode Elektrolisis

Sebuah Sel Elektrolisis, minimal terdiri dari sepasang elektroda, sebuah elektrolit dan sumber tegangan arus searah. Pada sintesis MnO₂ dengan metode elektrolisis, elektroda yang digunakan adalah sepasang elektroda yang terbuat dari karbon (C), elektrolit terdiri dari larutan KOH dan larutan KMnO₄.

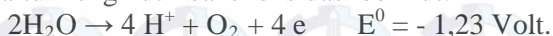
Setelah kedua elektroda diberikan beda potensial yang cukup, maka mekanisme yang terjadi dalam elektrolit adalah ion negatif bermigrasi ke kutub positif, yaitu anoda. Sebaliknya ion positif bermigrasi ke elektroda negatif, yaitu Katoda. Spesies-spesies apa sajakah yang berada pada permukaan kedua elektroda tersebut dan spesies manakah yang terlibat dalam reaksi kimia pada permukaan Anoda/Katoda. Untuk dapat memastikan reaksi kimia yang terjadi pada masing-masing permukaan elektroda perlu pengetahuan potensial oksidasi/reduksi standar dari masing-masing spesies yang ada pada permukaan elektroda. Bilamana larutan KOH dan larutan KMnO₄ langsung dicampur sebagai medium elektrolisis dalam sintesis MnO₂. Setelah kedua elektroda karbon diberikan beda potensial arus searah yang terjadi adalah ion MnO₄⁻ dan ion OH⁻ bergerak ke kutub positif elektroda (Anoda), tetapi kedua ion ini terhalang oleh membran sehingga keberadaannya masih tetap ada di daerah ruang katoda sehingga reaksi reduksi yang mungkin bisaberkompetisi di permukaan katoda adalah (larutan di ruang katoda terdapat H₂O; MnO₄⁻; K⁺):

1. $\text{MnO}_4^- + 2 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{e} \rightarrow \text{MnO}_2 + 4 \text{OH}^-$ $E^0 = +0,588 \text{ Volt}$
2. $2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e} \rightarrow 2 \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$ $E^0 = - 0,83 \text{ Volt}$
3. $\text{K}^+ + \text{e} \rightarrow \text{K}$ $E^0 = - 2,99 \text{ Volt}$

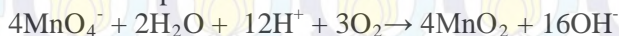
Secara energetika reaksi pertamalah yang pertama kali terjadi atau yang menang dalam kompetisi. Reaksi yang ketiga

tidak mungkin terjadi, sedangkan reaksi reduksi yang kedua masih mungkin terjadi dan ini akan dibuktikan dengan pengambilan data siklik voltametri.

Di dalam larutan elektrolit didaerah anoda, spesies yang mungkin terjadi reaksi oksidasi hanyalah oksidasi H₂O sebagai pelarut, yaitu mengikuti reaksi oksidasi berikut:

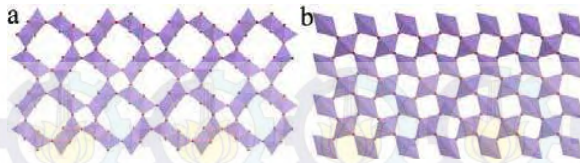


Reaksi total selama proses elektrolisis adalah:



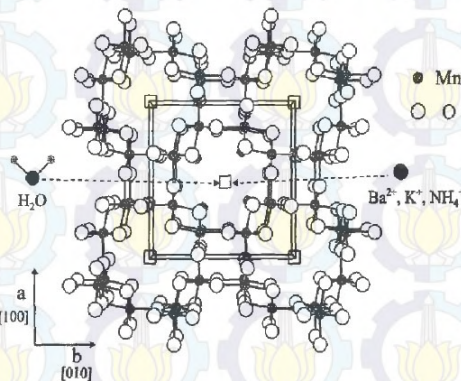
II.2 Struktur Kristal MnO₂

Sebagai metal oksida yang penting, mangan oksida merupakan salah satu material inorganik yang sangat menarik karena property fisik dan kimianya dan kegunaannya dalam katalis, penukar ion, adsorpsi molekular, biosensor dan penyimpan energy. (Qi et al.1999; Shen et al., 1993; Cao & Suib,1994). MnO₂ adalah representasi terbaik dari kelas material yang mengandung banyak unsur kimia. MnO₂ sangat menarik karena ia memiliki banyak struktur kristal dan kaya akan ikatan kovalen Mn. Normalnya, MnO₂ merupakan unsur kompleks oksida nonstoikiometrik dan terkadang mengandung kation asing, molekul physisorbed dan air. Karena keberadaan spesies asing ini, valensi rata-rata Mn pada MnO₂ umumnya berlokasi antara 3 dan 4. Bagaimanapun, variasi MnO₂ pada struktur dan valensi dating dari satu dasar unit yaitu MnO₆ oktahedron. Unsur ini berperan seperti benang. Di dunia MnO₂, unsure kecil MnO₆ ini memungkinkan pembangunan dunia yang penuh warna dan bermacam – macam, di mana setiap versinya merupakan kombinasi oktahedron dari (Qi et al., 1999; Tsuj & Abe, 1985). Kombinasi dari MnO₆ oktahedra menyediakan semacam alat yang digunakan untuk merancang, mengoptimasi, dan mensintesis MnO₂ untuk tujuan tertentu.



Gambar II.1. Struktur α - MnO_2 dengan rantai ganda $[\text{MnO}_6]$ octahedron (a) dan β - MnO_2 dengan rantai tunggal $[\text{MnO}_6]$ octahedron (b).

Gambar II.1 mengilustrasikan struktur skematis α - MnO_2 and β - MnO_2 . Seperti yang ditunjukkan ada Gambar. II.1a, α - MnO_2 terdiri dari rantai ganda oktahedral MnO_6 yang saling berkaitan dan terowongan berukuran (2×2) dan (1×1) yang memanjang di sepanjang dimensi c dari unit sel tetragonal. (Wang & Li, 2002). Struktur skematik dari β - MnO_2 berbeda dengan α - MnO_2 , di mana ia hanya terdiri dari rantai tunggal oktahedral $[\text{MnO}_6]$ (Fig. 1b).

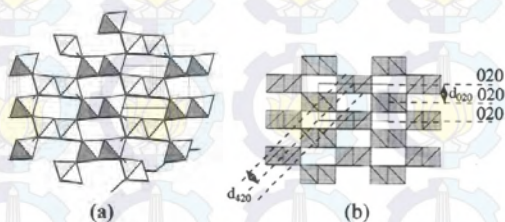


Gambar II.2. Struktur skematik α - MnO_2 sepanjang sumbu c (Johnson et al., 1997).

Untuk memahami struktur α - MnO_2 selanjutnya, ilustrasi struktur α - MnO_2 ditunjukkan pada gambar II.2. Strukturnya simetris dengan $I4/m$. Struktur ini memiliki terowongan dengan dimensi (1×1) dan (2×2) . Terowongan (1×1) menggambarkan

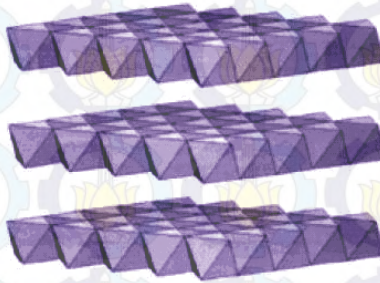
ruang di mana ditemukannya β -MnO₂ (tipe rutile). Kation-kation seperti Ba²⁺ (hollandite), dan K⁺ (cryptomelane) dan NH⁴⁺ atau anion O²⁻ [dari H₂O (atau H₃O⁺) dan Li₂O] yang menstabilisasi struktur α -MnO₂ menempati terowongan (2×2) pada posisi spesial (0, 0, z), biasanya dekat dengan (0, 0, 1/2) (Johnson et al., 1997; Rossouw et al., 1992). Jika oksigen menempati ruang ini, struktur akan mengadopsi susunan oksigen yang tertutup dan menyimpang, dengan lapisan oksigen yang tertutup parallel dengan bidang. Struktur α -MnO₂ di alam (mineral) distabilisasi oleh kation besar seperti Ba²⁺ (hollandite) dan K⁺ (cryptomelane) atau oleh ion NH⁴⁺ yang berlokasi diantara terowongan (2×2) (Brock et al., 1998).

Pertumbuhan dua atau lebih fase terowongan juga kadang terjadi pada mangan oksida. Sebuah pertumbuhan yang tak biasa dari terowongan (1×1) (pyrolusite) dan (1×2) (ramsdellite) pada struktur γ -MnO₂ cukup dikenal di kalangan para elektrokemis. (Devaraj & Munichandraiah, 2008). Gambar II.3a merupakan struktur γ -MnO₂. Pertumbuhan ini dapat dijelaskan oleh teori penyimpangan dan *microtwinning* De Wolff. Ramsdellite mengandung rantai ganda MnO₆ (Gambar. II.3b) saling bertautan membentuk tunnel dengan dimensi (1×2). Ramsdellite hanya ditemukan di alam ketika sintesis produk γ -MnO₂ mengandung terowongan pyrolusite (1×1). (Johnson et al., 1997; Portehault et al., 2009; Hill & Verbaere, 2004; Wolff & P, 1959).



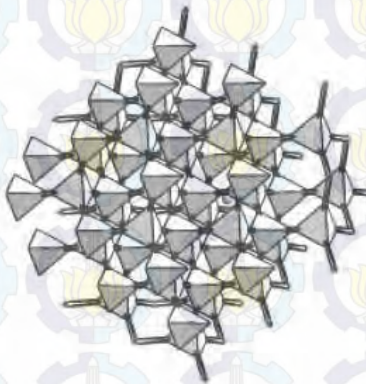
Gambar II.3. a. Struktur γ -MnO₂ dengan pertumbuhan tak wajar (1×1) terowongan (pyrolusite) dan (1×2) terowongan (ramsdellite), b, ramsdellite-MnO₂ (Johnson et al., . 1997; Devaraj & Munichandraiah, 2008).

δ - MnO_2 (Gambar II.4) merupakan struktur lapisan 2 dimensi yang terpisahkan oleh $\sim 7 \text{ \AA}$. Ia memiliki sejumlah air yang signifikan dan ion penstabil seperti Na^+ or K^+ di antara lapisan MnO_6 oktahedral. (Devaraj & Munichandraiah, 2008; Ma et al., 2004).



Gambar II.4. Struktur δ - MnO_2 dengan struktur 2 Dimensi

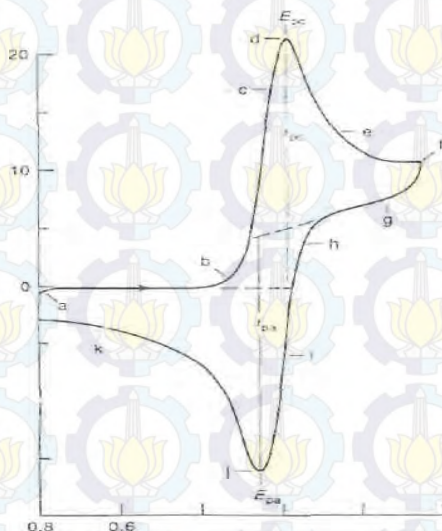
Pada struktur λ - MnO_2 , ion Mn menempati ruang 16d pada $Fd3m$ dan membentuk susunan 3 Dimensi tetrahedral seperti gambar II.5.



Gambar II.5. Struktur λ - MnO_2 dengan struktur spinel (Devaraj & Munichandraiah, 2008).

II.3 Voltametri Siklik

Voltametri siklik merupakan teknik yang banyak digunakan untuk mendapatkan informasi tentang reaksi elektrokimia (Evans et al. 1983; Lund & Hummerich 2001). Voltamogram dari voltametri siklik diperoleh dari scan potensial melawan densitas arus pada kecepatan scan tertentu. Dari voltamogram siklik dapat diperoleh beberapa nilai parameter penting, seperti terlihat pada Gambar II.6, potensial puncak anoda (E_{pa}) pada nilai puncak arus anoda (i_{pa}) dan potensial puncak katoda (E_{pk}) pada puncak arus katoda (i_{pk}).



Gambar II.6 Contoh Voltamogram, Voltametri Siklik dengan Sistem Reversibel

Instrumen yang digunakan pada metode voltametri siklik adalah peralatan Autolab potensiostatik dengan menggunakan tiga jenis elektroda, yaitu elektroda kerja (dalam penelitian digunakan lempengan grafit); counter elektroda (dalam penelitian digunakan lempengan grafit); dan elektroda pembanding Ag/AgCl.

Mengingat bahwa dalam CV digunakan elektroda pembanding perak-perak klorida, maka berikut ini dipaparkan beberapa nilai potensial reduksi dari reaksi kimia terhadap Ag/AgCl yang kemungkinannya ikut terlibat dalam reaksi oksidasi-reduksi pada sintesis MnO₂. Paparan beberapa nilai potensial reduksi terhadap pembanding elektroda perak-perak klorida dan elektroda hidrogen normal dapat dilihat pada Tabel II.1.

Tabel II.1 Beberapa Nilai Potensial Reduksi Terhadap Elektroda Pembanding Ag/AgCl dan Terhadap Elektroda Pembanding NHE

No	Elektroda pembanding	Reaksi reduksi	E vs.Ag/AgCl (V)	Evs.NHE (V)
1		$4\text{H}^+ + \text{O}_2 + 4\text{e} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,032	+1,23
2		$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	0,39	+0,588
3	Ag/AgCl	$\text{AgCl} + \text{e} \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0	0,198
4		$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightarrow 2\text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-1,028	- 0,83
5	Hidrogen normal	$2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2$	-0,198	0

II.4 Hasil Penelitian Terdahulu

Beberapa hasil penelitian sintesis MnO₂ yang sudah pernah dilakukan peneliti lain dapat dilihat pada Tabel II.2.

Tabel II.2 Perkembangan Sintesis MnO₂

No.	Peneliti	Judul Penelitian	Kesimpulan
1	Yang et al., 2008	Hydrothermal Synthesis and Electrochemical Characterization of α -MnO ₂ Nanorods as Cathode Material for Lithium batteries	Partikulat yang dihasilkan α -MnO ₂
2	Min min dkk (2010)	Template synthesis of MnO ₂ /CNT nanocomposite and its application in rechargeable lithium batteries	Partikulat yang dihasilkan α -MnO ₂
3	Pang dkk (2011)	Novel Electrode Materials for	Partikulat yang

		Thin Film Ultracapacitors : Comparison of Electrochemical Properties of Sol-Gel-Derived and Electrodeposited Manganese Dioxide	dihasilkan α -MnO ₂
4	Astria, V. 2012	Sintesis dan Karakterisasi Mangan Oksida Berlapis Tipe Birnessite Dari KMnO ₄ Dan Asam Sitrat Dengan Menggunakan Metode Keramik	Partikulat yang dihasilkan α -MnO ₂

II.5 Membran Nafion

Nafion adalah sulfonated tetrafluoroetilena berbasis fluoropolymer-copolymer yang ditemukan pada akhir 1960-an oleh Walther Grot dari DuPont. Ini adalah yang pertama dari kelas polimer sintetik dengan sifat ionik yang disebut ionomers. Nafion memiliki sifat ionik unik yang dihasilkan dari menggabungkan perfluorovinyl eter dengan sekumpulan sulfonate menjadi backbone tetrafluoroetilena (Teflon). Nafion banyak menarik perhatian sebagai konduktor proton untuk membran penukar proton sel bahan bakar karena stabilitas termal dan mekaniknya yang sangat baik. Nafion memiliki sifat konduktif yang unggul untuk penelitian, pori-pori memungkinkan pergerakan kation tetapi membran tidak mengkonduksikan anion atau elektron. Nafion dapat dibuat dengan berbagai konduktivitas kationik.

Kombinasi dari backbone tetrafluoroetilena yang stabil dengan sekumpulan sulfonic acid membuat Nafion memiliki sifat berikut: (Perma, 2004)

- Nafion sangat konduktif untuk kation, sehingga cocok untuk banyak aplikasi membran.
- Nafion tahan terhadap serangan kimia. Menurut DuPont, hanya logam alkali (terutama natrium) dan keadaan penggunaan di bawah suhu dan tekanan normal dapat merusak Nafion.

- Backbone tetrafluoroetilena dengan sekumpulan ionik sulfonate menjadikan Nafion memiliki suhu operasi yang tinggi, hingga 190°C , namun dalam bentuk membran, hal ini tidak mungkin karena menyebabkan hilangnya air dan kekuatan mekanik.
- Nafion adalah katalisator superacid. Kombinasi backbone fluorinated, sekumpulan sulfonat acid, dan efek stabilisasi matriks polimer membuat Nafion tahan terhadap asam yang sangat kuat, dengan $\text{pK}_a \sim -6$. Dalam hal ini Nafion menyerupai trifluoromethanesulfonic acid ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$), meskipun Nafion adalah asam lemah.
- Sangat selektif dan sangat permeabel terhadap air. Sifat-sifat unggul Nafion yang membuatnya cocok untuk berbagai macam aplikasi. Penggunaan Nafion ditemukan dalam sel bahan bakar, perangkat elektrokimia, proses produksi Klor-alkali, pemulihan logam-ion, elektrolisis air, plating, perawatan permukaan logam, baterai, sensor, sel-sel dialisis Donnan, humidifaction, dan katalis superacid untuk produksi bahan kimia. Nafion ini juga sering dikutip untuk teoritis potensial (sejauh ini belum diuji) di sejumlah bidang. (Heitner-Wirguin, 1996)

BAB III

METODOLOGI PERCOBAAN

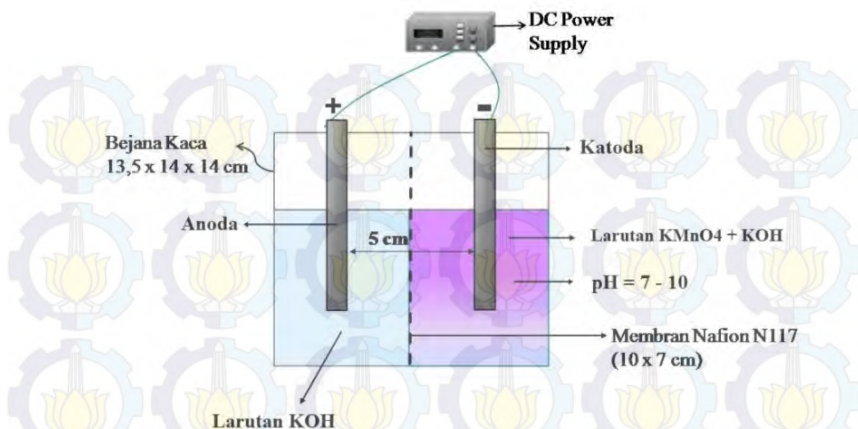
III.1 Bahan

Bahan percobaan yang digunakan terdiri dari KMnO_4 dengan kemurnian 99,5% dengan merek dagang UNI-chem dengan grade A.R.; KOH dengan kemurnian 97%, grade A.R.; aquadest; gula; plat tembaga; *Polyvinylidenedifluoride* (PVdF); dan *N-Methylpyrrolidone* (NMP).

III.2 Eksperimental

III.2.1 Sintesis MnO_2

Sintesis dimulai dengan membuat larutan basa berupa KOH dengan pH larutan mulai dari 7 – 11 untuk diisi ke ruang anoda pada sel elektrokimia dan ruang katoda diisi larutan KMnO_4 yang sudah diencerkan dengan aquadest dan dicampur larutan KOH. Diantara kedua ruangan dipisahkan oleh membran nafion tipe N117 dengan dimensi 10 x 7 cm dan ketebalan 0,007 in. Membran ini memiliki kemampuan untuk menghantarkan elektron dan mencegah ion-ion lain untuk mencapai anoda. Elektroda (baik anoda maupun katoda) yang digunakan adalah karbon berupa lempengan grafit dengan ukuran 4,5 x 0,3 x 1,5 cm dengan jarak antar elektroda 5 cm dan bagian elektroda yang tercelup sepanjang 1,5 cm. Catu daya DC digunakan untuk memberi beda potensial antara kedua elektroda tersebut dimana tegangannya dapat divariasikan. Susunan alat untuk sintesa MnO_2 ditunjukkan pada gambar III.1.



Gambar III.1 Skema Peralatan Sintesis MnO₂ dengan Metoda Elektrolisis

Proses elektrolisis dilakukan selama 4 jam dengan variabel tegangan 1 - 5 V. Partikel MnO₂ yang terbentuk berupa partikel-partikel yang bercampur dengan larutan KMnO₄ dan KOH. Untuk memisahkan partikel yang terbentuk dari impurities dilakukan pengendapan dengan menggunakan *centrifuge* kemudian partikel dicuci sampai bersih dari impurities menggunakan aquadest. Diberikan alkohol pada hasil endapan supaya tidak menggumpal. Endapan partikel yang terbentuk kemudian dikeringkan dalam oven.

III.2.2 Karakterisasi

Karakteristik produk dilakukan dengan mengamati properti antara lain:

1. Komposisi dan struktur kristal produk yang terbentuk
X-ray diffractometer (XRD, PAN analytical series) digunakan untuk mengetahui komposisi dan struktur kristal material yang tersintesis. Seluruh produk sintesis dari berbagai variasi variabel dianalisis, dari hasil analisa XRD didapatkan peak-peak yang dihasilkan oleh difraksi sinar X untuk mengetahui

kemurnian dari nanopartikel yang tersintesis. Dari analisa tersebut juga dapat diketahui struktur kristal dari MnO_2 murni.

2. Morfologi nanopartikel $\alpha\text{-MnO}_2$

Scanning Electron Microscopy (SEM, JEOL JSM-6390 series) digunakan untuk mengetahui morfologi dari nanopartikel MnO_2 yang disintesis. Nanopartikel-nanopartikel yang mempunyai struktur kristal $\alpha\text{-MnO}_2$ dianalisa menggunakan SEM, dari hasil foto SEM dapat diketahui morfologi bentuk dan bisa diukur ukuran dari nanopartikel $\alpha\text{-MnO}_2$ yang dihasilkan dari proses elektrolisis pada kondisi tertentu.

3. Kinerja elektrokimia nanopartikel $\alpha\text{-MnO}_2$

Peralatan Potensiostatik (AUTOLAB PGSTAT 302N) digunakan sebagai instrumen untuk melakukan metode *Cyclic Voltammetry (CV)*, untuk mengetahui properti elektrokimia dalam jumlah kapasitansi. Nanopartikel $\alpha\text{-MnO}_2$ dianalisa menggunakan metode CV, dari analisa CV bisa dihitung jumlah kapasitansi digunakan persamaan :

$$C_{sp} = \frac{i}{sm}$$

Dengan C_{sp} adalah spesifik kapasitansi (F/g), i adalah rata-rata arus katoda, s adalah laju potensial *scan*, m adalah total massa elektroda (termasuk elektroda positif dan negatif).

Cara uji kinerja elektrokimia adalah dengan mencampur secara merata serbuk MnO_2 dan karbon yang sudah dikalsinasi menggunakan *furnace* dengan suhu 600°C dengan perbandingan 1:1. Kemudian serbuk sampel tersebut dicampur dengan *Polyvinylidenedifluoride* (PVdF) dan *N-Methylpyrrolidone* (NMP) dalam rasio massa 7:1:2. PVdF sebagai binder yang berfungsi untuk merekatkan partikel MnO_2/C ke lempeng tembaga. NMP berfungsi sebagai solvent untuk memproduksi pasta yang homogen. Pasta nanokomposit direkatkan secara tipis dan merata pada 1 sisi lempengan tembaga berbentuk lingkaran dengan diameter 1,5 cm, sebanyak $\pm 8 \text{ mg/cm}^2$ komposit MnO_2/C yang tercelup dalam elektrolit, lempengan tembaga yang dipakai telah dipreparasi

sebelumnya, yaitu dengan diampas dan dicelupkan ke dalam 1 N HCl, kemudian dikeringkan di oven pada suhu 100 °C. Kemudian lempengan tembaga yang terlapisi pasta nanokomposit dimasukkan dalam *furnace* dengan suhu 150°C selama 2 jam. Hal ini dilakukan untuk menguapkan solvent. Setelah 2 jam, *furnace* dimatikan dan didinginkan hingga mencapai suhu ruangan. Elektroda MnO_2/C yang sudah dibuat digunakan sebagai elektroda kerja dan *counter electrode* untuk pengukuran elektrokimia dan elektroda pembanding Ag/AgCl. Elektrolit yang digunakan adalah larutan elektrolit aqueous KOH 1 M. Pengukuran voltametri siklik ini dilakukan berulang dalam 5 siklik pada rentang tegangan terpasang -0,8 sampai 1,2 V pada temperatur ruangan menggunakan *scan rate* yang bervariasi, yaitu 5 mV/s, 10 mV/s, 20 mV/s dan 50 mV/s.

III.3.3 Mekanisme Deposisi dan Reduksi Mangan Dioksida

Uji mekanisme deposisi dan reduksi mangan dioksida ini juga dilakukan menggunakan metode voltametri siklik. Percobaan dimulai dengan memasang sel elektrokimia yang terdiri atas sebuah bejana satu ruang yang berisi campuran larutan KMnO_4 dan KOH yang di encerkan dengan aquadest, dengan menggunakan tiga jenis elektroda, yaitu lempengan grafit sebagai elektroda kerja dan *counter electrode*; dan elektroda pembanding Ag/AgCl pada peralatan potensiostatik (AUTOLAB PGSTAT 302N). Percobaan voltametri siklik ini dilakukan berulang dalam 5 siklik pada beberapa kondisi kebasaaan yang berbeda dengan rentang tegangan terpasang -1 sampai 1 V pada temperatur ruangan menggunakan *scan rate* yang 5 mV/s.

BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

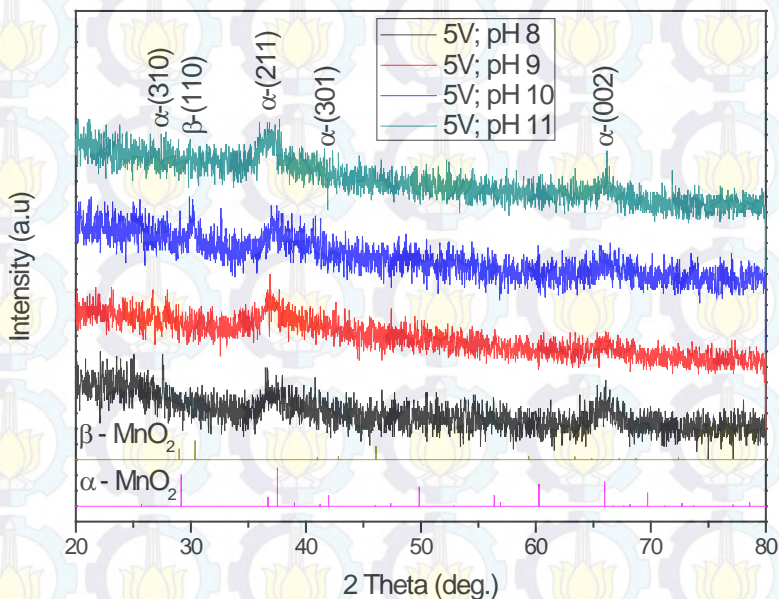
IV.1 Pengaruh Penggunaan Membran dalam Proses Elektrolisis

Dalam sintesis partikel MnO_2 menggunakan metode elektrolisis, larutan KMnO_4 perlu dipertahankan di daerah katoda agar MnO_4^- dapat direduksi untuk menjadi MnO_2 dan untuk memperbanyak partikel yang terbentuk. Hal ini karena kontak larutan KMnO_4 dengan daerah katoda semakin lama dan migrasi MnO_4^- dapat dihindarkan karena terbentur dengan adanya membran Nafion yang hanya bisa dilewati elektron. Pada elektrolisa dengan menggunakan membran Nafion, larutan KMnO_4 dituangkan secara langsung di daerah katoda dan juga konsentrasi KMnO_4 dapat diatur di daerah katoda. Hal ini berbeda perlakuan terhadap elektrolisa tanpa membran dimana larutan KMnO_4 diteteskan dengan bantuan *syringe pump* dengan rate 5 ml/menit. Dengan adanya Nafion, perlakuan ini tidak diperlukan lagi karena ada pembatas berupa membran Nafion yang hanya bisa dilewati elektron. Hal ini sangat memudahkan dalam pengoperasian pembentukan MnO_2 , jika proses elektrolisa ini dibuat dalam skala besar.

IV.2 Pengaruh Kondisi Operasi yang Digunakan terhadap Komposisi dan Struktur Kristal Produk

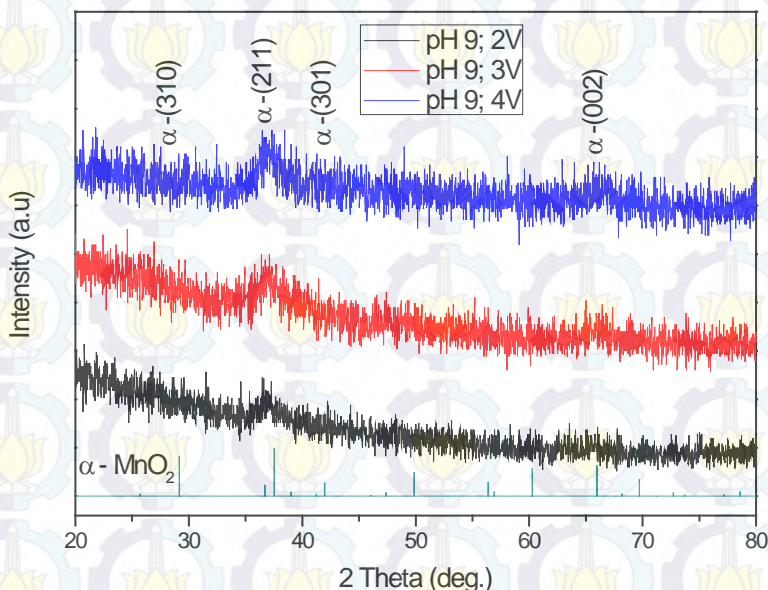
Untuk studi lebih lanjut mengenai komposisi dan struktur kristal produk yang diperoleh, dilakukan analisa produk menggunakan *X-ray diffractometer* (XRD). Dari hasil analisa XRD untuk sampel produk elektrolisis KMnO_4 dengan pH operasi yang bervariasi (pH 8-11) dan tegangan terpasang sama (5V), didapatkan pola grafik yang dapat dilihat pada Gambar IV.1. Untuk pH 8 terdapat jelas puncak pada sudut $2\theta = 27,5883$ dan $65,7214$. Untuk pH 9 diperoleh puncak pada sudut $2\theta = 27,6985$ dan $65,7333$. Untuk pH 10 diperoleh puncak pada sudut $2\theta = 27,8890$ dan $65,7231$. Untuk pH 11 diperoleh puncak pada

sudut $2\theta = 27,8890$ dan $65,7362$. Semua puncak-puncak yang dihasilkan dengan sudut 2θ tersebut memiliki kemiripan (sesuai) dengan puncak-puncak yang dimiliki oleh α - MnO_2 (JCPDS no.44-0141). Tetapi khusus untuk pola XRD untuk pH 10 terdapat puncak dengan sudut $2\theta = 30,1931$, puncak tersebut tidak dimiliki oleh partikulat hasil sintesis dengan potensial terpasang 5 Volt pada pH 8, 9, dan 11. Puncak yang muncul pada $2\theta = 30,1$ ini sesuai (mirip) yang dimiliki β - MnO_2 (JCPDS no.71-0071). α - MnO_2 yang dimaksud memiliki struktur kristal tetragonal dengan grup ruang $I4/m$ dengan parameter kisi $a=b= 9,7847 \text{ \AA}$ dan $c= 2,8630 \text{ \AA}$, volume kristal = $275,06 \times 10^6 \text{ pm}^3$. β - MnO_2 yang dimaksud memiliki struktur kristal tetragonal tetapi dengan grup ruang yang berbeda, yaitu $P42/mnm$ dengan parameter kisi $a=b= 4,3983 \text{ \AA}$ dan $c= 2,8730 \text{ \AA}$, volume kristal = $274,11 \times 10^6 \text{ pm}^3$, dan sudut $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$.



Gambar IV.1. Pola XRD Hasil Sintesis MnO_2 pada Tegangan 5V dengan Variasi Nilai pH

Sedangkan hasil analisa XRD untuk sampel produk elektrolisis KMnO_4 dengan tegangan terpasang varatif (2-4V) dan pH operasi sama (pH 9), didapatkan pola grafik yang dapat dilihat pada Gambar IV.2. Untuk penggunaan potensial terpasang 4 Volt diperoleh puncak pada sudut $2\theta = 37,4420$ dan $65,7333$. Untuk penggunaan potensial terpasang 3 Volt diperoleh puncak pada sudut $2\theta = 37,0828$ dan $65,7591$. Untuk penggunaan potensial terpasang 2 Volt diperoleh puncak pada sudut $2\theta = 37,4420$ dan $65,6220$. Semua puncak-puncak yang dihasilkan dengan sudut 2θ tersebut memiliki kemiripan (sesuai) dengan puncak-puncak yang dimiliki oleh $\alpha\text{-MnO}_2$ (JCPDS n0.44-0141). $\alpha\text{-MnO}_2$ yang dimaksud memiliki struktur kristal tetragonal dengan grup ruang $I4/m$ dengan parameter kisi $a=b= 9,7847 \text{ \AA}$ dan $c= 2,8630 \text{ \AA}$, volume kristal $= 275,06 \times 10^6 \text{ pm}^3$. Sudut $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$.

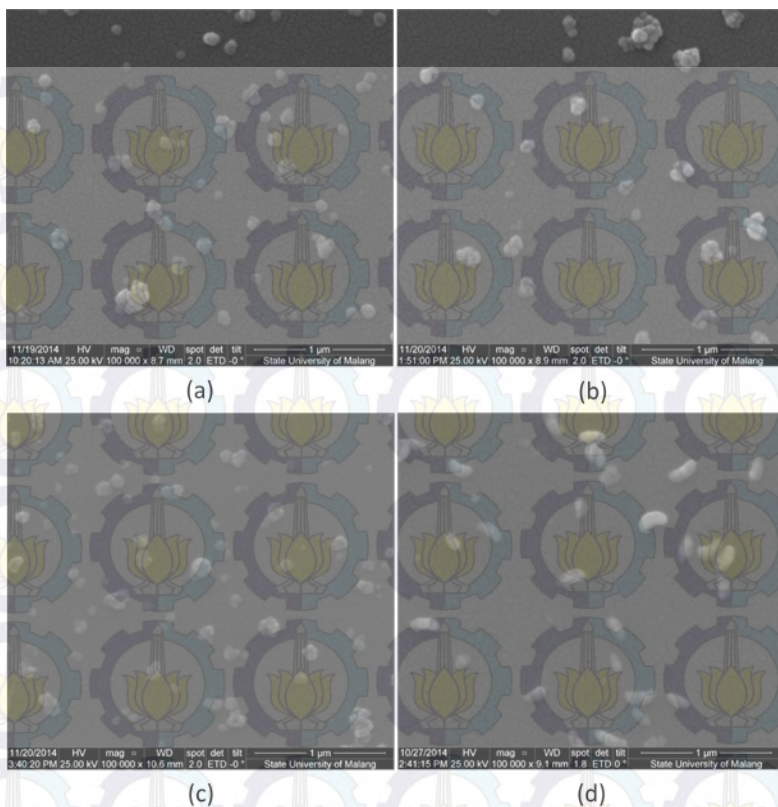


Gambar IV.2. Pola XRD Hasil Sintesis MnO_2 pada kondisi pH operasi 9 dengan Variasi Tegangan

Diketahui bahwa $\alpha\text{-MnO}_2$ memiliki struktur seperti terowongan, biasanya dengan kestabilan kation yang besar (seperti K^+ , Ba_2^+ , Pb_2^+ , atau NH^+) tertanam dalam rongga terowongan tersebut. Jadi memungkinkan sejumlah kecil K^+ dari KMnO_4 yang ada saat reaksi, berada di dalam terowongan $\alpha\text{-MnO}_2$. Struktur yang seperti terowongan tersebut sangat menguntungkan bila digunakan sebagai material superkapasitor karena memiliki kapasitansi spesifik yang besar.

IV.3 Morfologi nanopartikel $\alpha\text{-MnO}_2$

Untuk mengetahui morfologi partikel yang dihasilkan, dilakukan analisa dengan menggunakan metode SEM. Hasil foto SEM dari partikulat $\alpha\text{-MnO}_2$ yang sebelumnya dipreparasi menggunakan ultrasonik terlebih dahulu, dibentuk pada suasana pH 9 dengan berbagai variasi tegangan (2-5V), dimana hasilnya masing-masing ditunjukkan pada Gambar IV.3.a, b, c, dan d. Pada gambar hasil SEM, menunjukkan bahwa pada perbesaran 100.000x dapat dilihat morfologi partikel $\alpha\text{-MnO}_2$ yang tidak beraglomerasi. Partikulat $\alpha\text{-MnO}_2$ yang dibentuk pada pH 9 dengan tegangan 2V, 3V, dan 4V cenderung berbentuk bulat tidak beraturan dengan ukuran partikel masing-masing 92 nm, 103 nm, dan 136 nm. Akan tetapi ketika sel elektrolisa pada pH 9 terpasang potensial 5V, partikelnya cenderung berbentuk batang dengan ukuran partikel yang lebih besar dari partikulat $\alpha\text{-MnO}_2$ yang dibentuk pada pH 9 dengan tegangan yang lebih rendah, yaitu rata-rata sekitar 165 nm.



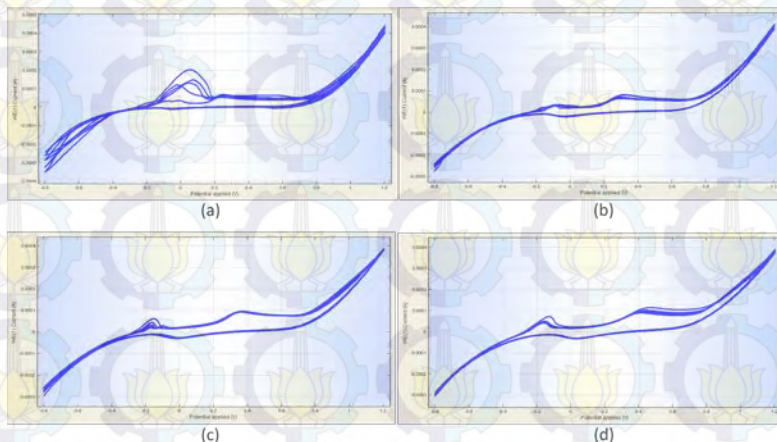
Gambar IV.3. Hasil foto SEM partikulat MnO_2 yang dibentuk dalam suasana pH 9 dengan variasi tegangan 2V (a), 3V (b), 4V (c) dan 5V (b)

Berdasarkan hasil pengukuran foto SEM tersebut dapat ditarik kesimpulan bahwa semakin kecil beda potensial yang digunakan dalam sintesis $\alpha\text{-MnO}_2$, maka semakin kecil pula ukuran partikel $\alpha\text{-MnO}_2$ yang terbentuk. Semakin kecil partikel yang terbentuk mengakibatkan luas permukaan spesifik menjadi semakin lebar dan jarak difusi antar partikel menjadi semakin pendek. Semakin nano ukuran partikel akan membuat performan

partikel sebagai material superkapasitor menjadi lebih baik dan kapasitas penyimpanannya pun akan semakin besar.

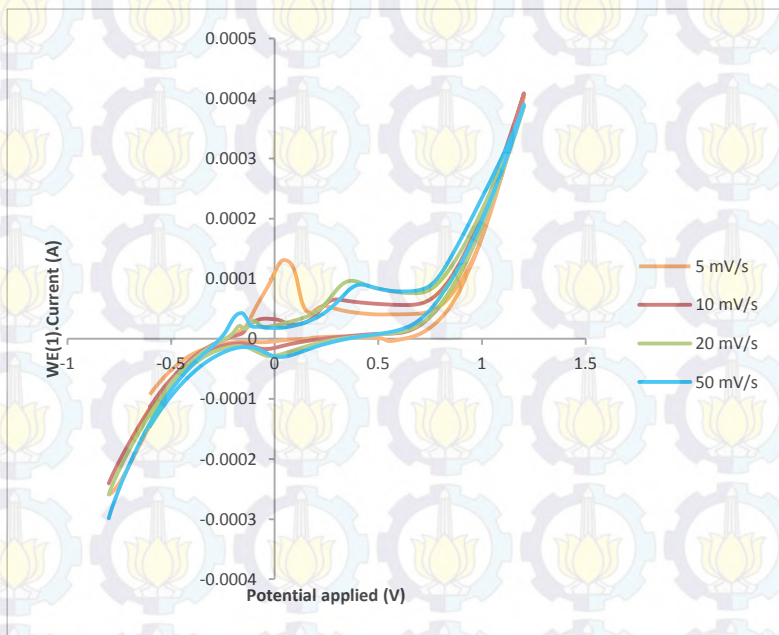
IV.4 Kinerja elektrokimia nanopartikel α -MnO₂

Cyclic Voltammetry (CV) dianggap sebagai suatu metode yang ideal untuk mengetahui properti elektrokimia suatu material dalam jumlah kapasitansi. Gambar IV.4.a, b, c, dan d menunjukkan berbagai variasi kurva voltametri siklik dari komposit nanopartikel α -MnO₂/C yang diuji berulang dalam 5 siklus dengan rentang tegangan terpasang -0,8 sampai 1,2 V pada temperatur ruangan menggunakan *scan rate* yang bervariasi, masing-masing yaitu 5 mV/s, 10 mV/s, 20 mV/s dan 50 mV/s. Dari kurva voltametri dapat dilihat bahwa kurva cenderung stabil di setiap siklusnya. Dapat disimpulkan bahwa komposit nanopartikel α -MnO₂/C yang dibuat mempunyai kestabilan elektrokimia yang baik.



Gambar IV.4. *Cyclic Voltammogram* dari komposit nanopartikel α -MnO₂/C, rentang tegangan -0,8 sampai 1,2 V, dan *scan rate* yang bervariasi 5 mV/s (a), 10 mV/s (b), 20 mV/s (c) dan 50 mV/s (d).

Untuk lebih detail dalam membandingkan respon CV dari komposit MnO_2/C yang teruji dalam berbagai variasi scan rate bisa dilihat Gambar IV.5. Dari cyclic voltammogram dapat dilihat bahwa arus semakin bertambah seiring dengan bertambahnya scan rate, mencerminkan bahwa terjadi proses reaksi elektrokimia yang cepat pada komposit MnO_2/C



Gambar IV.5. Perbandingan Respon CV Komposit MnO_2/C dalam Berbagai Variasi Scan Rate

Cyclic Voltammogram yang didapat kemudian diukur, pengukuran dilakukan pada rangkaian yang simetris seperti pada rangkaian dasar untuk kapasitor seri. Hal yang diukur adalah setengah dari kapasitansi elektroda masing. Kapasitansi spesifik dapat dihitung berdasarkan grafik CV dengan menggunakan rumus sebagai berikut :

$$C_{sp} = \frac{i}{sm} \quad (\text{mF/g})$$

Dimana “i” adalah arus rata-rata katodik (mA), “s” adalah *scan rate* (V/s), dan “m” adalah berat total elektroda (termasuk elektroda positif dan negatif) (g). (Reddy, 2010)

Dari perhitungan menunjukkan bahwa elektroda MnO_2/C memiliki nilai kapasitansi yang tinggi (922,67 F/g) pada scan rate 20 mV/s. Jika hal ini dibandingkan dengan kapasitor biasa dengan kapasitansi 0,0017 F/g, tampak perbedaan yang mencolok terhadap nilai kapasitansi spesifik yang diuji dengan *scan rate* dan rentang tegangan yang sama. Kapasitor dengan bahan elektroda MnO_2/C mempunyai nilai kapasitansi spesifik sekitar 500.000 kali besar dari pada kapasitor biasa. Hal ini membuktikan bahwa kapasitor dengan bahan elektroda MnO_2/C memiliki kemampuan lebih besar dalam menyimpan muatan listrik dari pada kapasitor biasa.

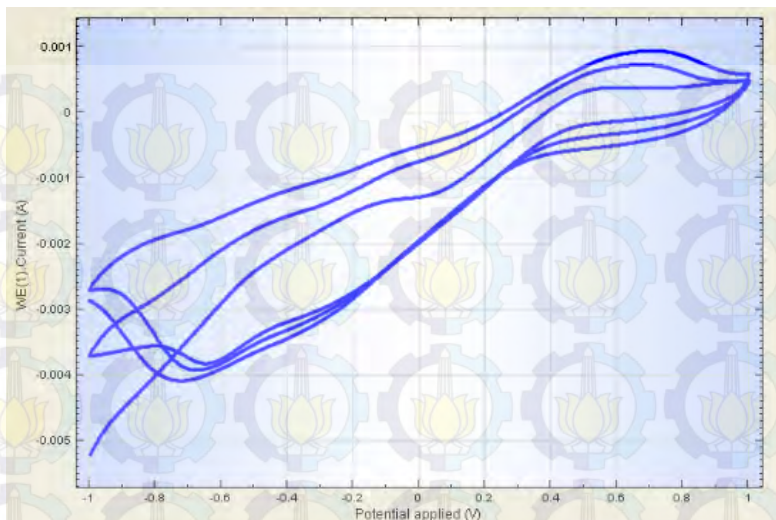
IV.5 Mekanisme Deposisi dan Reduksi Mangan Dioksida

Mekanisme sintesis untuk kondisi larutan elektrolit

KMnO_4 dalam suasana pH basa adalah:

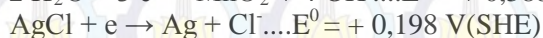
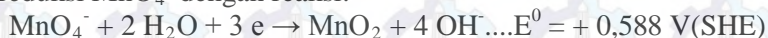


Hal ini didukung dengan respon cyclic voltammogram yang bisa dilihat pada Gambar IV.6. Puncak arus katoda (-0,00382 A) pada siklus pertama terletak pada nilai potensial -0,66071 V. Puncak arus katoda (-0,00392 A) pada siklus kedua terletak pada nilai potensial -0,68268 V. Puncak arus katoda (-0,00408 A) pada siklus ketiga terletak pada nilai potensial -0,73151 V. Sedangkan puncak arus anoda (0,000382 A) pada siklus pertama terletak pada nilai potensial 0,684509 V. Puncak arus anoda (0,00094 A) pada siklus kedua terletak pada nilai potensial berturut-turut adalah 0,711365 V. Puncak arus anoda (0,000723 A) pada siklus ketiga terletak pada nilai potensial berturut-turut adalah 0,682068 V.



Gambar IV.6. *Cyclic Voltammogram* Larutan $\text{KMnO}_4 + \text{KOH}$ dengan $\text{pH} = 9$, rentang tegangan $-1,0 \text{ V}$ sampai $+1,0 \text{ V}$, dan *Scan Rate* 5 mV/s

Siklik yang ketiga, biasanya merupakan respon CV yang relatif lebih stabil dibandingkan siklus yang permulaan, dengan demikian untuk menetapkan mekanisme reaksi, diambil data dari siklus yang ketiga. Pada siklus yang ketiga diperoleh puncak katoda dengan nilai $i_{pc} = -0,0048 \text{ A}$ dan $E_{pc} = -0,75104 \text{ Volt}$. Bila dicocokkan, harga ini belum sesuai dengan yang dimiliki oleh reduksi MnO_4^- dengan reaksi:



Jadi potensial reduksi dari MnO_4^- terhadap elektroda perak/perak klorida, seharusnya adalah $(0,588 - 0,198) \text{ V} = 0,39 \text{ V}$. Tetapi nilai ini tidak dijumpai pada puncak katoda, artinya voltamogram yang diperoleh pada voltametri siklik harus diulang (dikaji ulang). Respon CV yang diperoleh masih dalam tahapan memberi informasi bahwa reaksi yang terjadi pada permukaan elektroda adalah irreversibel.

BAB V

KESIMPULAN

Dari penelitian ini, dapat diambil kesimpulan sebagai berikut :

1. Elektrolisis larutan KMnO_4 yang dicampur dengan larutan elektrolit KOH pada $\text{pH} > 7$ dengan potensial terpasang 5 Volt, umumnya diperoleh partikulat yang berfasa $\alpha\text{-MnO}_2$, kecuali pada $\text{pH} = 10$ diperoleh partikulat berfasa $\beta\text{-MnO}_2$. Sedangkan pada $\text{pH} = 9$, elektrolisis larutan KMnO_4 dengan potensial terpasang 2, 3 dan 4 Volt, seluruh partikulat yang dihasilkan dalam sintesis berfasa $\alpha\text{-MnO}_2$.
2. Morfologi partikulat dari MnO_2 hasil sintesis cenderung berbentuk bulat, kecuali pada kondisi operasi sintesis $\alpha\text{-MnO}_2$ pH 9 dengan tegangan 5V berbentuk batang.
3. Uji *cyclic voltametry* untuk mengetahui kinerja elektrokimia nanopartikel $\alpha\text{-MnO}_2$, didapatkan bahwa:
 - komposit nanopartikel $\alpha\text{-MnO}_2/\text{C}$ yang dibuat mempunyai kestabilan elektrokimia yang baik.
 - terjadi proses reaksi elektrokimia yang cepat pada komposit MnO_2/C
 - elektroda MnO_2/C memiliki nilai kapasitansi yang tinggi (922,67 F/g) pada scan rate 20 mV/s, 500.000 kali besar dari pada kapasitor biasa 1,7 mF/g.
4. Uji *cyclic voltametry* untuk menentukan mekanisme reaksi, perlu dilakukan kaji ulang.

DAFTAR PUSTAKA

- Fajaroh, F., Setyawan, H., Widiyastuti, W., Winardi S. (2012). *Synthesis of Magnetite Nanoparticles by Surfactant-free Electrochemical Method in an Aqueous System*. Advanced Powder Technology. Vol 23, pp 328-333
- Heitner-Wirguin, C. (1996). *Recent advances in perfluorinated ionomer membranes: structure, properties and applications*. Journal of Membrane Science **120**: 1–33.
- Ishihara, S.J. (2010). *Nanostructured MnO₂ for Electrochemical Capacitor, Energy Storage in the Emerging Era of Smart Grids*, Prof. Rosario Carbone (Ed.), ISBN: 978-953-307-269-2, InTech
- Min-min, Z. Deng-jun, Al. Kai-lu, L. (2010). *Template synthesis of MnO₂/CNT nanocomposite and its application in rechargeable lithium batteries*. Transaction of Nonferrous Metals of China 21 (2011) 2010-2014
- Pang, S. C; Chin, S. F & Ling, C. Y. (2011). *Controlled Synthesis of Manganese Dioxide Nanostructures via a Facile Hydrothermal Route*. Journal of Nanomaterials, Vol 2012, Article ID 607870, 7 pages
- Perma Pure LLC (2004 F). *Nafion physical properties*". Technical Notes and Articles. Retrieved 2006-03-22.
- Svehla, S.S. (1985). *Synthesis and Characterization of nanostructured α -MnO₂ electrodes for Supercapacitors Applications*. Thesis in the Department of Chemistry, University of the Western Cape
- Xing, L., Cui, C. Ma, C., Xue, X. (2011). *Facile synthesis of α -MnO₂/graphene nanocomposites and their high performance as lithium-ion battery anode*. Material letter. Vol 65. 2011. pp 2104-2106

APPENDIKS

1. Perhitungan Kapasitansi Spesifik

Dengan meninjau grafik yang dihasilkan dari metode CV dapat dihitung kapasitansi spesifik superkapasitor dengan menggunakan rumus sebagai berikut :

$$C_{sp} = \frac{i}{sm}$$

Keterangan :

C_{sp} : kapasitansi spesifik (F/g)

i : rata-rata arus katodik (A)

s : scan rate (V/s)

m : total massa elektroda (termasuk elektroda positif dan negatif) = 0,008 g

(Reddy, 2010)

Berikut ini adalah hasil perhitungan kapasitansi spesifik :

MnO2 tersintesis pada	i/m (A/g)	Scan rate (V/s)	Kapasitansi Spesifik (F/g)
pH 10	9,227	0,02	922,67
Komersial	$1,7 \times 10^{-5}$		0,0017

BIOGRAFI PENULIS



VANDA PIRANTY VISCARINI dilahirkan di Pekanbaru, Riau pada tanggal 17 Desember 1992. Penulis merupakan anak sulung dari 3 bersaudara. Penulis menempuh pendidikan formal di SDIT Mutiara Duri Riau, SMPN 2 Candi Sidoarjo, kemudian melanjutkan studi ke SMAN 2 Duri Riau. Pada tahun 2010, penulis menempuh pendidikan S1 di Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknologi Industri Institut Teknologi Sepuluh Nopember. Penulis Melakukan kerja prakteknya di PT. PETROKIMIA Gresik. Penulis melakukan riset tugas akhirnya dengan judul “Sintesa Partikel MnO_2 dengan Teknik Elektrokimia dalam Sel Membran” di Laboratorium Elektrokimia dan Korosi Jurusan Teknik Kimia FTI-ITS dibawah bimbingan Ir. Minta Yuwana, MS dan Prof. Dr. Ir. Heru Setyawan, M.Eng.

E-mail : vandapiranty@live.com

BIOGRAFI PENULIS



NUR ROKHIMA dilahirkan di Gresik, Jawa Timur pada tanggal 13 Maret 1992. Penulis merupakan anak bungsu dari 8 bersaudara. Penulis menempuh pendidikan formal di MINU TRATEE PUTRI Gresik, SMPN 3 Gresik, kemudian melanjutkan studi ke SMAN 1 Gresik. Pada tahun 2010, penulis menempuh pendidikan S1 di Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknologi Industri Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya, Penulis melakukan kerja praktek di PT PETROKIMIA Gresik. Penulis melakukan riset tugas akhir yang berjudul “Sintesa Partikel MnO_2 dengan Teknik Elektrokimia dalam Sel Membran” di Laboratorium Elektrokimia dan Korosi Jurusan Teknik Kimia FTI-ITS dibawah bimbingan Ir. Minta Yuwana, MS dan Prof. Dr. Ir. Heru Setyawan, M.Eng.

E-mail : rochieemma@yahoo.com